

11 класс

Задача 11-1

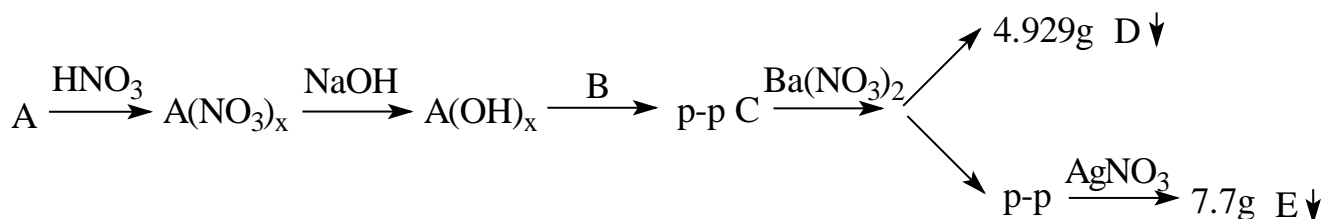
Вещество **С** считается перспективным реагентом для очистки и обеззараживания воды, поскольку оно в отличие от хлора не образует ядовитых хлорорганических производных, не токсично, не ухудшает органолептические свойства воды и не инициируют коррозию трубопроводов. Ниже описан эксперимент, который позволит установить химический состав **С**.

Навеску металла **А** массой 1.000 г полностью растворили в разбавленном растворе HNO_3 . К полученному раствору добавили избыток раствора NaOH и через образовавшуюся суспензию пропустили газ **В** до полного растворения осадка и образования раствора вещества **С**. К полученному прозрачному раствору добавили избыток раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, в результате чего выпал фиолетово-красный кристаллогидрат **Д** массой 4.926 г. Осадок отфильтровали, а фильтрат подкислили раствором HNO_3 и добавили избыток раствора AgNO_3 . При этом выпало 7.700 г белого аморфного осадка **Е**, который также отфильтровали. Анализ полученного фильтрата показал, что он не содержит никаких анионов, кроме NO_3^- .

1. Установите вещества **А – Е**.
2. Ответ подтвердите соответствующими расчетами и рассуждениями. При вычислениях пренебрегите взаимодействием **В** с щелочью.
3. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение

1. **А – Fe; В – Cl_2 ; С – Na_2FeO_4 ; Д – $\text{BaFeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Е – AgCl .**
2. Схематично описанный в условии эксперимент можно представить следующим образом:



Нитрат серебра используется в качестве реагента на хлорид-ионы, что дает основание считать, что белый аморфный осадок – это хлорид серебра, а газ **В** содержит атомы хлора.

Фиолетово-красная окраска осадка, образующегося при действии нитрата бария, может быть обусловлена лишь элементом **А**, находящемся в высшей степени окисления и входящем в состав аниона. Сопоставление этих двух фактов может свидетельствовать о том, что газ **В** – **хлор Cl_2** , который является сильным окислителем и в щелочной среде переводит **А** в высшую степень окисления.

Теперь установим природу металла **А**.

На основании условия задачи и схемы можно записать:

$$n(\text{А}) = 1/M(\text{А});$$

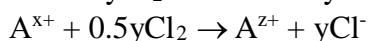
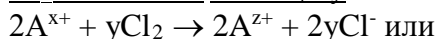
$$n(\text{А}^{x+}) = n(\text{А});$$

где $n(\text{А}^{x+})$ – количество ионов А^{x+} ;

$n(\text{А})$ – количество атомов **А**;

$M(\text{А})$ – молярная масса **А**.

Из схемы реакции окисления-восстановления:



видно, что $n(\text{Cl}^-) = yn(\text{А}^{x+})$.

Таким образом, $n(\text{Cl}^-) = y \cdot n(\text{A})$, где y – целое число, равное числу электронов, отдаваемых A^{x+} при окислении хлором. С учетом этого получаем выражение:
 $7.7/143.5 = y/M(\text{A})$ или $M(\text{A}) = y/0.0537$. Для $y = 3$ получаем $M(\text{A}) = 55.8$ г/моль, т.е. **A – железо Fe.**

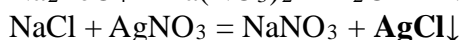
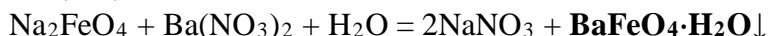
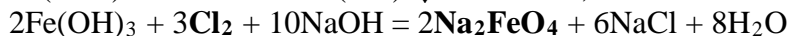
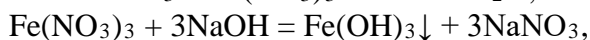
Вычислим число молекул воды в **D – $\text{BaFeO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.**

$$n(\text{BaFeO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}) = n(\text{A}) = 0.05366 \text{ моль};$$

$$M(\text{BaFeO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}) = 4.924 \text{ г} / 0.0179 \text{ моль} = 275.1 \text{ г/моль}$$

$$275.1 - 137.3 - 55.8 - 16 \cdot 4 = 18, \text{ то есть формула кристаллогидрата } \mathbf{D - BaFeO}_4 \cdot \mathbf{H}_2\mathbf{O}.$$

3.



Разбалловка:

За установление формул веществ A-D	2 б·5 = 10 б
За рассуждения и вычисления	5 б
За правильное написание реакций	2 б·5 = 10 б
Всего	25 б

Задача 11-2

В методе кулонометрического титрования определяемое вещество – аналит – взаимодействует с реагентом, который образуется в результате электрохимической реакции. В ходе проведения эксперимента устанавливают количество электричества, которое требуется для получения реагента, необходимого для взаимодействия с аналитом. Исходя из полученных данных, вычисляют массу или концентрацию аналита.

Для кулонометрического определения мышьяка (III) к раствору, содержащему арсенит натрия, добавляют кристаллический KI, NaHCO_3 и несколько капель водного раствора крахмала. Затем включают секундомер и начинают электролиз. Окончание реакции устанавливают по появлению характерной темно-синей окраски.

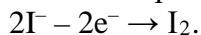
1. Напишите уравнения химических реакций, происходящих в растворе.

2. Рассчитайте массу мышьяка в растворе, если реакция окисления арсенита завершилась через 3 минуты 25 секунд, а сила электрического тока на протяжении всего эксперимента составляла 15 мА.

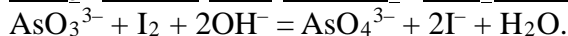
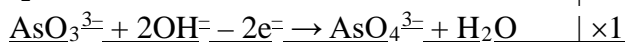
3. С какой целью к раствору добавляют NaHCO_3 и крахмал?

Решение

1. Во время электролиза на аноде генерируется свободный йод:



В слабощелочной среде арсенит-ионы окисляются йодид-ионами:



2. О содержании мышьяка (III) в анализируемом растворе можно судить по количеству йода, пошедшего на взаимодействие с ним. Это количество можно найти из закона Фарадея:

$$m(\text{I}_2) = M(\text{I}_2) \cdot I \cdot t / (z \cdot F);$$

$$n(\text{I}_2) = m(\text{I}_2) / M(\text{I}_2) = I \cdot t / (z \cdot F) = 15 \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 60 + 25) / (2 \cdot 96500) = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции и химической формулы арсенита видно, что

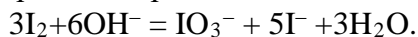
$$n(\text{As}) = n(\text{AsO}_3^{3-}) = n(\text{I}_2) = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ моль}.$$

Отсюда масса мышьяка равна $m(\text{As}) = 1.6 \cdot 10^{-5} \cdot 74.92 = 0.0012$ г.

$$m(\text{As}) = (74.92 \cdot I \cdot t) / (n \cdot F) = 74.92 \cdot 15 \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 60 + 25) / (2 \cdot 96500) = 0.00119 \text{ (г)}.$$

3. NaHCO_3 добавляют для создания слабощелочной среды. В сильнощелочной среде

титрование проводить нельзя из-за диспропорционирования йода:



В кислой среде возможно частичное окисление йода кислородом воздуха с образованием йодид-ионов, что может вносить серьезную систематическую погрешность в результаты анализа.

Крахмал выполняет функцию индикатора. При добавлении йода к анализируемому раствору он взаимодействует с арсенит-ионами. После того, как все арсенит-ионы прореагировали, йод образует комплекс с крахмалом, который придает раствору синее окрашивание и сигнализирует об окончании реакции с мышьяком.

Разбалловка:

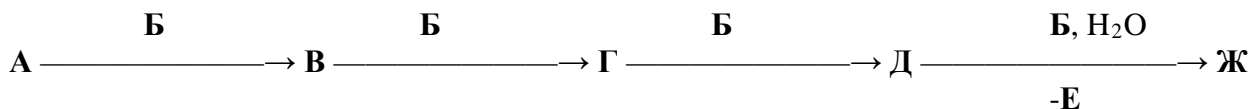
За вычисление массы мышьяка	10 б
За уравнения реакций (образование йода + аналитическая реакция)	5+5 = 10 б
Объяснение причин добавления NaHCO_3 и крахмала	3+2 = 5 б
Всего	25 б

Задача 11-3

Одной из характерных реакций карбонильных соединений является реакция альдольной конденсации, включающая катализируемое щелочью нуклеофильное присоединение по карбонильной группе с образованием новой С-С связи согласно схеме:



С помощью такой реакции получают пентаэритрит, применяемый в производстве лаков, красок, пиротехники. Расшифруйте схему синтеза пентаэритрита **Ж** из исходных веществ **А** и **Б**, которые являются ближайшими гомологами друг друга. Все 4 стадии проходят в водном растворе при 15-45°C с катализатором известью. На последней стадии 1 моль воды вступает в реакцию. Других реагентов и продуктов кроме указанных на схеме нет.



Вещество	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
Плотность паров веществ по газообразному Б	1.467	1.000	2.467	3.467	4.467	1.533	4.533
Выход Ag в реакции серебряного зеркала (моль на 1 моль вещества)	2	x	2	2	2	2	0

Составьте 7 структурных формул органических соединений **А-Ж**.

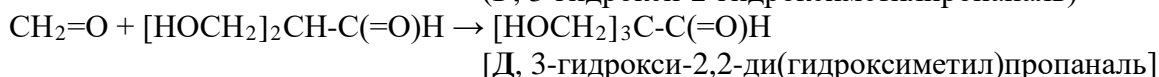
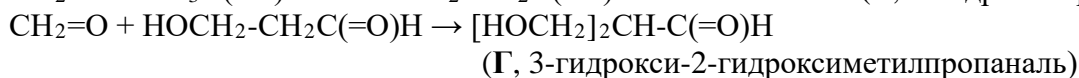
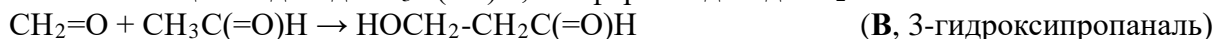
Напишите 4 уравнения реакций по схеме и 1 уравнение реакции серебряного зеркала для **В**. Определите значение x .

Решение

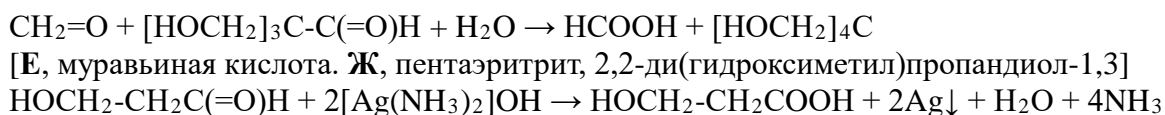
Вычислим молярную массу гомологов А и Б. Обозначим их $M(\text{А})$ и $M(\text{Б})$. $M(\text{А})=14+M(\text{Б})$.

По плотности паров $M(\text{А})/M(\text{Б}) = [14+M(\text{Б})]/M(\text{Б})=1.467$ Получаем $M(\text{Б})=30$, $M(\text{А})=44$

Значит А – ацетальдегид $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$, Б – формальдегид $\text{CH}_2=\text{O}$.



На последней стадии протекает окислительно-восстановительная реакция, где формальдегид окисляется до кислоты, а альдегид **Г** восстанавливается до спирта:



Разбалловка:

За определение веществ А-Ж со структурными формулами	14 б
За 5 уравнений реакций	10 б
За значение $x=4$	1 б
Всего	25 б

Задача 11-4

Безопасный и быстрый метод разложения натрия водой в лаборатории заключается в том, что в воду наливают инертный углеводородный растворитель, например гептан. При погружении кусочка натрия он тонет в гептане (плотность натрия 0.98, а у гептана 0.68), касается поверхности воды, бурно реагирует с ней, расплавляется в шарик, поднимается пузырьками выделяющегося водорода в слой гептана, там реакция затухает, выделение водорода прекращается, шарик вновь опускается вниз на поверхность воды, и это много раз повторяется вплоть до полного растворения натрия. Выделяющаяся теплота реакции расходуется на нагревание воды и гептана. Предположим, что для такого опыта в стакан налили 14.88 мл воды и 14.38 мл пентана (плотность 0.626 г/мл) при 20°C и бросили кусочек 0.23г натрия. Если теплоты выделится слишком много, то вода сможет нагреться до 36°C, при этом пентан тоже нагреется, закипит и будет испаряться. В случае, если весь пентан улетит, натрий начнет бурно реагировать с водой и воздухом, загорятся водород и натрий, возможен взрыв. Если же не весь пентан испарится, опыт пройдет спокойно.

Запишите термохимическое уравнение реакции натрия с водой с тепловым эффектом, сопоставьте количество теплоты, выделяющейся в реакции и расходуемой на нагревание воды, пентана, на испарение пентана, и сделайте вывод о безопасности опыта.

Теплоемкость нагреваемой воды $C(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})=4.2$ Дж/г·град, $C(\text{пентан}, \text{ж})=1.666$ Дж/г·град, теплота испарения $Q_{\text{исп}}(\text{пентан})=26.43$ кДж/моль, стандартная мольная теплота образования воды $Q^{\circ}\text{обр}(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})=286$ кДж/моль, $Q^{\circ}\text{обр}(\text{NaOH}, \text{p-p})=779$ кДж/моль.

Решение



Для термохимического уравнения Q_1 определим по теплотам образования NaOH и H₂O:

$$Q_1 = 2Q^{\circ}\text{обр}(\text{NaOH}, \text{p-p}) - 2Q^{\circ}\text{обр}(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = \mathbf{986}$$
 кДж.

Кусочек натрия 0.23г составляет 0.01 моль, значит выделение теплоты составит:

$$Q(\text{выдел}) = \mathbf{4.93}$$
 кДж.

Определим расход теплоты на нагревание 14.88г воды на 16°C (с 20 до 36°C):

$$Q_2(\text{нагрев воды}) = 16 \cdot 14.88 \cdot 4.2 = \mathbf{1.0}$$
 кДж.

Определим расход теплоты на нагревание 9г пентана (14.38х0.626) на 16°C:

$$Q_3(\text{нагрев пентана}) = 16 \cdot 9 \cdot 1.666 = 240$$
 Дж (**0.240** кДж).

Определим расход теплоты на испарение 9г пентана 0.125 моль) при 36°C:

$$Q_4(\text{испарение пентана}) = 0.125 \cdot 26.43 = \mathbf{3.304}$$
 кДж.

Определим суммарное максимальное поглощение теплоты для безопасного опыта:

$$Q(\text{погл}) = Q_2 + Q_3 + Q_4 = 1.0 + 0.240 + 3.304 = \mathbf{4.544}$$
 кДж.

Таким образом, $Q(\text{выдел}) = 4.93$ кДж больше, чем $Q(\text{погл}) = 4.544$ кДж.

Вывод: с таким кусочком натрия опыт **опасен**, натрий загорится.

Разбалловка:

За химическое уравнение	3 б
За расчет Q_1 , $Q(\text{выдел})$, $Q(\text{погл})$, Q_2 , Q_3 , Q_4 по 3 б.	18 б
За вывод об опасности опыта	4 б
Всего	25 б